

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 G 18/80

⑯ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 09 D 3/72

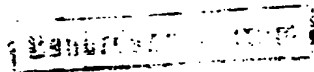
B 05 D 7/16

B 05 D 1/06

DEUTSCHES



PATENTAMT



DT 25 42 191 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 42 191

⑫

Aktenzeichen:

P 25 42 191.4

⑬

Anmeldetag:

22. 9. 75

⑭

Offenlegungstag:

1. 4. 76

⑮

Unionspriorität:

⑰ ⑱ ⑲

23. 9. 74 Großbritannien 41242-74

⑤④

Bezeichnung:

Maskierte Polyisocyanate mit hoher Reaktionsfähigkeit, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen

⑦①

Anmelder:

UCB S.A., Saint-Gilles-lez-Bruxelles (Belgien)

⑦④

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

Erfinder:

Slinckx, Georges, Dr., Bierges (Belgien)

DT 25 42 191 A1

PATENTANWÄLTE

2542191

DR. A. VAN DER WERTH
DIPL.-ING. (1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER
DIPL.-CHEM.

REINER F. MEYER
DIPL.-ING.

8000 MÜNCHEN 80
LUCILE-GRAHN-STRASSE 22

TELEFON: (089) 472947
TELEX: 524 624 LEDER D
TELEGR.: LEDERERPATENT

19. September 1975
20.76.06

U C B , S.A.

4, chaussée de Charleroi, Saint-Gilles-lez-Bruxelles,
Belgien

Maskierte Polyisocyanate mit hoher Reaktionsfähigkeit,
Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in
hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen

Die Erfindung betrifft maskierte Polyisocyanate mit hoher Reaktionsfähigkeit, ein Verfahren zur Herstellung solcher maskierter Polyisocyanate, ihre Verwendung in hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen sowie solche hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen.

In der Beschreibung sind unter dem Ausdruck "hitzehärtbare, pulverförmige Massen" Pulver zu verstehen, welche organische Bindemittel, Pigmente und Füllstoffe enthalten und welche durch elektrostatisches Spritzen auf metallische Gegenstände aufgetragen und anschließend durch Einbrennen im Ofen vernetzt werden.

609814/1207

Die Technik der Verwendung solcher hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen ist sehr einfach: solche Pulver werden mittels einer Zerstäubungspistole auf den zu überziehenden, elektrisch leitenden Gegenstand unter einer Potentialdifferenz im Mittel von wenigstens ungefähr 50 000 V aufgetragen. Durch die so induzierte, elektrostatische Ladung bildet das Pulver einen regelmäßigen Überzug auf dem Gegenstand, während der Überschuß des zerstäubten Pulvers, welcher nicht auf dem Gegenstand wegen der isolierenden Wirkung des bereits zurückgehaltenen Pulvers haftet, in Prinzip wiedergewonnen werden kann. Der so elektrostatisch überzogene Gegenstand wird anschließend in einem Ofen erhitzt, wo die Vernetzung des hitzehärtbaren Bindemittels des Überzuges herbeigeführt wird; dieses nimmt auf diese Weise seine endgültigen mechanischen und chemischen Eigenschaften an.

Bislang gibt es verschiedene Typen von hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen; von solchen Massen werden diejenigen, welche durch Reaktion eines Hydroxylgruppen tragenden Harzes mit einem maskierten Polyisocyanat erhalten wurden, weit verbreitet angewandt.

Das Maskieren oder Blockieren von Polyisocyanaten ist eine bereits seit langem bekannte Arbeitsweise für den zeitweiligen Schutz von Isocyanatgruppen. Das am meisten angewandte Mittel zum Blockieren oder Maskieren ist derzeit ϵ -Caprolactam, welches mit Isocyanaten eine stabile Verbindung von gewöhnlichen Temperaturen bis ungefähr 110 °C bildet, und welches die maskierten NCO-Gruppen bei Einbrenntemperaturen von 140 °C und höher in Freiheit setzt.

Die für hitzehärtbare, pulverförmige Massen bevorzugten Isocyanate sind die aliphatischen und cycloaliphatischen Isocyanate, und zwar wegen ihres ausgezeichneten Alterungsverhaltens im

Vergleich zu aromatischen Isocyanaten, welche insbesondere den Nachteil des Vergilbens beim Einbrennen und Altern aufweisen.

Der größte Teil der im Handel vorkommenden Diisocyanate besitzt NCO-Gruppen, deren Reaktivität praktisch gleich ist. Bei ihrer Reaktion mit einem Polyol bilden sich daher unvermeidlich Polyurethane, deren Molgewichte eine breite Verteilung aufweisen.

Wenn man dagegen ein asymmetrisches Diisocyanat verwendet, d. h. eine Verbindung, bei welcher die NCO-Gruppen eine unterschiedliche Reaktionsfähigkeit besitzen, ist es möglich, ein besser definiertes Addukt zu erhalten, welches einen geringeren Kettenverlängerungsgrad aufweist, wobei die Urethanisierungsreaktion sich quasi selektiv an der reaktionsfähigsten NCO-Gruppe abspielt. Dies gilt insbesondere für Isophoron-diisocyanat (IPDI), d. h. 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethyl-cyclohexyl-isocyanat, dessen 3-Isocyanatomethylgruppe reaktionsfähiger als die von dem Cyclohexylring getragene NCO-Gruppe ist.

Nach Kreuder et al. (12. Fatipek-Kongress 1974, S. 173-179) kann man zur Verbesserung der Freifließeigenschaften von hitzehärtbaren Pulvern auf Basis von Isophorondiisocyanat den Erweichungspunkt der hitzehärtbaren, pulverförmigen Masse, welche polyhydroxylierte Polymere, das maskierte Polyisocyanat und die Hilfszusatzstoffe enthält, erhöhen. Zu diesem Zweck wird angegeben, daß man anstelle von reinem Isophorondiisocyanat mit Caprolactam maskierte Addukte von NCO-Gruppen enthaltenden Vorpolymeren verwenden kann, wobei diese z. B. durch Reaktion des Polyalkohols mit Überschußmengen des Polyisocyanates erhalten wurden, woran sich ein Blockieren der restlichen, freien NCO-Gruppen mit Caprolactam anschließt. Nach

dieser Literaturstelle kann man umgekehrt von einem semi-maskierten Diisocyanat ausgehen, welches man mit stöchiometrischen Mengen des Polyalkohols reagieren läßt, um das entsprechende Addukt zu erhalten. Von Kreuder wird nicht angegeben, daß die erstgenannte Arbeitsweise vor der zweiten bevorzugt sei oder umgekehrt. Die gleiche Ungewißheit findet sich in der belgischen Patentschrift 773 267, worin vorgeschlagen wird, die Herstellung solcher Addukte nach drei Arbeitsweisen durchzuführen:

- (a) Einstufenreaktion der polyhydroxylierten Verbindung mit Mengen an Polyisocyanat, welche bis zum Äquivalent der Hydroxylgruppen der polyhydroxylierten Verbindung gehen können und mit Mengen an ϵ -Caprolactam, welche unterhalb des Äquivalentes der Isocyanatgruppen liegen;
- (b) Zweistufenreaktion der polyhydroxylierten Verbindung mit einem Polyisocyanat, welches man partiell mit ϵ -Caprolactam in einer ersten Stufe geschützt hat;
- (c) Reaktion der polyhydroxylierten Verbindung mit Mengen an Polyisocyanat, welche größer als das Äquivalent von Hydroxylgruppen sind, anschließend Reaktion der freien Isocyanatgruppen der Reaktionsprodukte mit äquivalenten Mengen an ϵ -Caprolactam.

In dieser Patentschrift ist keine Angabe darüber enthalten, daß eine dieser Arbeitsweisen gegenüber den anderen bevorzugt wäre.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung von verbesserten, maskierten Polyisocyanaten mit hoher Reaktionsfähigkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man maskierte Polyisocyanate mit verbesserten Eigenschaften erhalten kann, wenn man die folgenden beiden Maßnahmen miteinander kombiniert:

- (a) Herstellung des maskierten Diisocyanates durch Reaktion der polyhydroxylierten Verbindung mit partiell durch ϵ -Caprolactam maskiertem Isophorondiisocyanat,
- (b) Verwendung eines Gemisches Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt als Äquivalentgewicht an Hydroxyl, als Polyhydroxylverbindung.

Die auf diese Weise erhaltenen, maskierten Polyisocyanate weisen folgende Vorteile bei ihrer industriellen Anwendung auf:

- (i) Herstellung von hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen, welche eine größere Beständigkeit gegenüber Reagglomeration aufweisen, d. h. die ohne Reagglomeration der Teilchen eine Temperatur bis zu wenigstens 50 °C aushalten können, wobei dies sehr wichtig für die Lagerstabilität (z. B. die Zwischenlagerung in direkt der Sonnenstrahlung ausgesetzten Fässern) und für die Verwendung solcher Massen in tropischen Regionen usw. ist,
- (ii) größere Aushärtgeschwindigkeit dieser Massen im Ofen,
- (iii) verbesserte technische Eigenschaften der aus solchen Massen hergestellten Überzüge,
- (iv) ausgezeichnete chemische Beständigkeit der aus solchen Massen hergestellten Überzüge.

Die Erfindung betrifft daher maskierte Polyisocyanate, welche aus Isophorondiisocyanat, ϵ -Caprolactam und einer Polyhydroxylverbindung hergestellt wurden, wobei sich diese dadurch auszeichnen, daß sie Kondensationsprodukte von Isophorodiisocyanat, dessen reaktionsfähigste NCO-Gruppe mit ϵ -Caprolactam maskiert ist, mit einer durch ein Gemisch aus Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt in Äquivalentgewicht an Hydroxyl, gebildeten Polyhydroxylverbindung sind.

Die Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von maskierten Polyisocyanaten ausgehend von Isophorondiisocyanat, ϵ -Caprolactam und einer Polyhydroxylverbindung, wobei sich das Verfahren dadurch auszeichnet, daß man in einer ersten Stufe 1 Mol Isophorondiisocyanat mit ungefähr 1 Mol ϵ -Caprolactam zur Bildung eines Isocyanates, dessen reaktionsfähigste NCO-Gruppe im wesentlichen durch das ϵ -Caprolactam maskiert ist, umsetzt, und daß man in einer zweiten Stufe das auf diese Weise erhaltene, partiell maskierte Isophorondiisocyanat mit 1 Mol einer Polyhydroxylverbindung reagieren läßt, welche durch ein Gemisch aus Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt in Äquivalentgewicht an Hydroxyl, gebildet wird.

Die erfindungsgemäßen, hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen sind ihrerseits Massen, welche wenigstens ein organisches, wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthaltendes Polymeres in homogenem Gemisch mit einem maskierten Polyisocyanat, wie es oben definiert wurde, und gegebenenfalls mit Füllstoffen und Pigmenten und anderen üblicherweise bei der Herstellung von hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen verwendeten Zusatzstoffen enthalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung solcher hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen besteht darin, wenigstens ein erfindungsgemäßes, maskiertes Polyisocyanat mit einem wenigstens zwei Hydroxylgruppen enthaltenden, organischen Polymeren und mit Füllstoffen, Pigmenten und anderen üblicherweise zur Herstellung von hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen verwendeten Zusatzstoffen zu vermischen.

Im folgenden wird das maskierte Polyisocyanat näher erläutert.

Isophorondiisocyanat ist eine häufig auf dem Gebiet der Polyurethane verwendete Verbindung.

ε-Caprolactam ist ebenfalls eine im technischen Maßstab weit verbreitet angewandte, chemische Verbindung, insbesondere zur Herstellung von Nylon-6 wie auch als Blockierungs- oder Maskierungsmittel bei der Chemie der Polyurethane.

Wie bereits zuvor beschrieben, ist die erfindungsgemäß verwendete Polyhydroxylverbindung ein Gemisch aus Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt in Äquivalentgewicht an Hydroxyl. Wie im folgenden noch in den die Erfindung erläuternden Beispielen gezeigt werden wird, hat das Verhältnis von Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50 einen kritischen Einfluß zur Erzielung der Gesamtheit der durch die erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanate gewonnenen Vorteile. Falls man beispielsweise als Polyhydroxylverbindung lediglich ein Diol verwendet, liefert das auf diese Weise erhaltene, maskierte Polyisocyanat in innigem Gemisch mit dem polyhydroxylierten Polymeren oder den anderen Bestandteilen eine hitzehärtbare, pulverförmige Masse, welche keine so gute Beständigkeit gegenüber Reagglomerierung mehr aufweist, wie die erfindungsgemäß durch Verwendung eines Gemisches von Diol/Triol erhaltenen Massen. Wenn die Polyhydroxylverbindung nur ein Triol ist, erhält man ebenfalls aus der hitzehärtbaren, pulverförmigen Masse einen Überzug, der sich auf der zu überziehenden Unterlage schlecht verteilt, wobei diese Erscheinung dem Fachmann unter dem Ausdruck "Orangenschaleneffekt" bekannt ist und der Überzug einen geringeren Glanz besitzt.

Ebenfalls hat die Art des in Form eines Gemisches als Polyhydroxylverbindung gemäß der Erfindung verwendeten Diols und des verwendeten Triols einen großen Einfluß auf das Erreichen günstiger Ergebnisse. So wurde gefunden, daß Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol und Neopentylglykol gut als Diol in dem System Diol/Triol geeignet sind. Wenn man dagegen ein Diol mit längerer Kohlenwasserstoffkette verwendet, nimmt definitionsgemäß

der Hydroxylindex oder Hydroxylwert dieses Diols ab und dasselbe gilt für den potentiellen Gehalt an Isocyanat des so erhaltenen, maskierten Polyisocyanates mit der Folge einer ungünstigen Verminderung der Glasübergangstemperatur (T_g) und der Erweichungstemperatur (T_r) hiervon. Ebenfalls wurde gefunden, daß Trimethyloläthan und Trimethylolpropan gut als Triole in dem System Diol/Triol für alle erfindungsgemäßen Zwecke geeignet sind, während z. B. Glyzerin beträchtlich die Herstellung des maskierten Polyisocyanates wegen seiner Hygroskopizität und des Auftretens einer sterischen Hinderung erschwert. Schließlich wurde experimentell gefunden, daß das Triol nicht durch ein Tetrol oder ein Polyol mit höherer Funktionalität wegen der Schwierigkeit der Bildung des maskierten Polyisocyanates (Gelbildung), einer zu großen Erhöhung von T_g und T_r und der Gefahr der Bildung eines "Orangenschaleneffektes" bei den gebildeten Überzügen ersetzt werden kann.

Die Struktur des erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanates kann beliebig modifiziert werden, indem die Bedingungen der Blockierung (Stufe 1 des Verfahrens) und der Art und der Menge der Polyhydroxylverbindung (Stufe 2 des Verfahrens) eingeregelt werden. So vermindert sich im Verlauf der Stufe 1 die Selektivität der Reaktion zwischen ϵ -Caprolactam und der reaktionsfähigsten NCO-Gruppe von Isophorondiisocyanat, falls man die Reaktionstemperatur erhöht, falls man das Diisocyanat zu dem Blockierungsmittel zusetzt oder falls man das stöchiometrische Verhältnis von Diisocyanat/Blockierungsmittel variiert. Hieraus ergibt sich eine unterschiedliche Verteilung der im Verlauf der Stufe 1 erhaltenen Produkte hinsichtlich des restlichen, freien Diisocyanates, von hemiblockierten Isocyanaten und von doppelt blockiertem Isocyanat. Als Folge hiervon ist die Verteilung der Molekulargewichte, welche von der Anwesenheit des frei gebliebenen Diisocyanates abhängt, wobei dieses für die Kettenverlängerungen durch Reaktion mit der Polyhydroxylverbindung verantwortlich ist, um so größer, je höher dieser Gehalt an freiem Diisocyanat am Ende der Stufe 1 liegt. Andererseits können die Endzusammensetzung des erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanates und

damit auch die Verteilung der Funktionalität wie auch die mittlere Funktionalität modifiziert werden, indem die Art des Diols und des Triols wie auch der Wert des Verhältnisses Diol/Triol der polyhydroxylierten Verbindung gemäß der Erfindung variiert werden.

Hieraus ist ersichtlich, daß die Möglichkeiten der Variierung d s erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanates beliebig sind; eine Einschränkung in der Auswahl der Ausgangsprodukte und der Herstellungsbedingungen ist jedoch, daß das maskierte Polyisocyanat für den Auftrag in Lacken und hitzehärtbaren, pulverförmigen Überzügen eine Glasübergangstemperatur (T_g) von 30 bis 105 °C und vorzugsweise von 45 bis 95 °C, sowie eine Erweichungstemperatur (T_r) von 80 bis 150 °C und vorzugsweise von 90 bis 135 °C aufweisen muß, um gleichzeitig ein Agglomerieren der Farben und der hitzehärtbaren, pulverförmigen Überzüge zu vermeiden und dennoch ein gutes Verlaufen des Pulvers im Verlauf des Einbrennens sicherzustellen.

Im folgenden wird die Herstellung des maskierten Polyisocyanat s näher erläutert.

I. Stufe.

Es wird eine geschlossene Apparatur verwendet, die mit einer guten Röhreinrichtung versehen und zum Arbeiten in Inertatmosphäre unter Ausschluß von atmosphärischer Feuchtigkeit ausgerüstet ist, z. B. ein Werner-Mischer, eine Mischvorrichtung mit Doppel-Z-Rührer, ein klassisches Reaktionsgefäß mit Rührer usw..

Es ist bequem, das Isophorondiisocyanat (Flüssigkeit) zu dem ϵ -Caprolactam (geschmolzen oder aufgelöst) hinzugegeben. Jedoch b steht eine bevorzugte Arbeitsweise zur späteren Erzielung d r besten Eigenschaften der hitzehärtbaren Pulver darin, das

ε-Caprolactam zu dem Isophorondiisocyanat in einer Inertgasatmosphäre (Stickstoff, Argon, Wasserstoff usw.) unter Ausschluß von Feuchtigkeit bei einer Temperatur zwischen 60 und 130 °C und vorzugsweise von 70 bis 90 °C hinzuzugeben. Die Reaktion kann in der Masse oder in einem organischen, inerten Lösungsmittel wie aromatischen Kohlenwasserstoffen, organischen Äthern und Estern usw. oder deren Gemischen durchgeführt werden. Das Verhältnis von ε-Caprolactam/Isophorondiisocyanat beträgt 0,7 bis 1,4 Mol Caprolactam pro Mol Diisocyanat, wobei dieses Verhältnis vorzugsweise von 0,9 bis 1,2/1 beträgt. Um die Reaktion zu beschleunigen, kann man einen konventionellen Urethanisierungskatalysator hinzugeben, z. B. Organozinnverbindungen (Zinnoctanoat, Dibutylzinnmaleat, Tributylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Tributylzinnacetat, Dibutylzinnbenzoat usw.) wie auch bestimmte tertiäre Amine wie z. B. Triäthylen-diamin, und zwar in einer Menge von 0,01 bis 0,1 Gew.-% Katalysator, bezogen auf das Gesamtgemisch. Die Reaktionsdauer hängt von der Menge und der Art des Lösungsmittels (falls dieses verwendet wird), von der Reaktionstemperatur und der Menge an zugesetztem Katalysator ab. Diese Reaktionsdauer kann zwischen 15 Minuten und 4 Stunden variieren, und im Mittel beträgt sie von 30 Minuten bis 2 Stunden.

II. Stufe.

Die Apparatur ist die gleiche, wie sie in der ersten Stufe verwendet wurde. In das in der Stufe I erhaltene, partiell maskierte Diisocyanat, welches anfänglich auf ungefähr 90 °C gehalten wird, führt man so rasch wie möglich das Gemisch aus Diol/Triol, gegebenenfalls gleichzeitig mit der geeigneten Menge eines Urethanisierungskatalysators der gleichen Art, wie er in der ersten Stufe verwendet wurde, ein, wobei diese Menge im allgemeinen größer ist und von ungefähr 0,05 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgemisch, beträgt. Wie in der Stufe I arbeitet man ebenfalls unter einer Atmosphäre von Stickstoff

und unter Ausschluß von Feuchtigkeit, wobei allmählich die Temperatur von 90 °C bis ungefähr 140 °C erhöht wird, so daß konstant eine ausreichend niedrige Viskosität aufrechterhalten wird, um ein gutes Homogenisieren des Gemisches zu erreichen. Die Reaktionsdauer beträgt 1 bis 7 Stunden und vorzugsweise 3 bis 5 Stunden. Die Reaktion wird abgebrochen, nachdem man durch Titration mit Di-n-butylamin (Messung der freien NCO-Gruppen) ein Äquivalent an Amin oberhalb von 10 000 g gemessen hat, d. h. wenn nicht mehr als eine freie NCO-Gruppe in 10 000 g der erhaltenen Verbindung mehr vorliegt.

Im folgenden wird die Herstellung der hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen näher erläutert.

Die hitzehärtbare, pulverförmige Masse gemäß der Erfindung enthält:

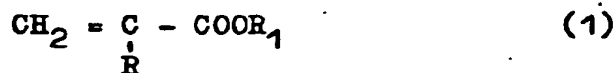
- (a) 100 Gew.-Teile Polymeres, welches Hydroxylgruppen trägt,
- (b) 15 bis 110 Gew.-Teile erfindungsgemäßes, maskiertes Polyisocyanat,
- (c) 0 bis 120 Gew.-Teile Pigment oder farbgebendes Mittel,
- (d) 0 bis 200 Gew.-Teile übliche Füllstoffe
- (e) 0 bis 5 Gew.-Teile Katalysator
- (f) 0 bis 80 Gew.-Teile konventionelle Zusatzstoffe.

Der Bestandteil (a), das Polymere, welches Hydroxylgruppen trägt, kann im Prinzip ein beliebiges der konventionellen Harze für die Polymerisation oder Polykondensation sein, dessen lineare oder verzweigte Kette eine mehr oder minder große Anzahl von freien OH-Gruppen trägt. Hierbei handelt es sich daher um Polyäther-Polyole, Polyester-Polyole, Polyester-Amide-Polyole, Polyurethan-Polyole, polyhydroxylierte Acrylharze usw., deren OH-Gruppen für die Vernetzung mit dem erfindungsgemäßen, maskierten Diisocyanat bestimmt sind. Jedoch sind für die beabsichtigte Verwendung im Rahmen der vorliegenden Erfindung, d. h. für Farben und pulverförmige Überzüge, welche auf

elektrostatischem Weg auf die mit Farbe zu versehende oder zu überziehende, metallische Unterlage aufgetragen werden, bestimmte Polymere, welche Hydroxylgruppen tragen, weniger gut als andere geeignet. Beispielsweise besitzen Polyäther-Polyole, wie an sich bekannt ist, keine ausreichende Beständigkeit gegenüber in der Atmosphäre vorkommenden Stoffen. Daher sind unter den zahlreichen Möglichkeiten für Hydroxylgruppen tragende Polymere im Rahmen der Erfindung Polyester-Polyole und polyhydroxylierte Acrylpolymere bevorzugt.

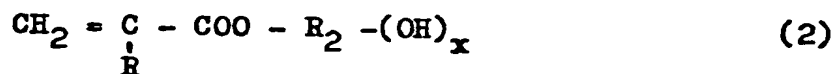
Die Polyester-Polyole werden durch Kondensation oder Umesterung von einfachen, monomeren Diolen oder Polyolen derart, wie sie zur Herstellung der erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanate verwendet werden (z. B. Äthylenglykol, Propylenglykol, Trimethylolpropan usw.) mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren oder deren funktionellen Derivaten (Ethern, Säurechloriden, Säureanhydriden usw.), z. B. Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Mellitsäure, Trimellitsäure, Bernsteinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, 1,12-Dodecanonsäure usw. erhalten, wobei die Möglichkeit des Ersatzes eines Teiles des Di- oder Polyols und/oder der Di- oder Polysäure durch einen Monoalkohol und/oder eine Monocarbonsäure gegeben ist. Solche Polyester-Polyole müssen ein Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 und vorzugsweise von 1800 bis 2500 und einen Hydroxylindex oder eine Hydroxylzahl von 30 bis 140 besitzen.

Die polyhydroxylierten Acrylpolymere sind vorzugsweise Copolymere zwischen einem Acrylester der Formel (1):



worin R = H, Methyl, Chlor und
R₁ = Alkyl mit C₁-C₈ sind,

und einem acrylartigen Monoester von Di- oder Polyhydroxyl-alkohol der Formel (2):



worin: R die gleiche Bedeutung wie in der Formel (1) besitzt, R_2 ein Alkylen- oder Cycloalkylenrest ist, und x eine Zahl von 1 bis 5 bedeutet.

Beispiele von Acrylestern der Formel (1) sind: Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, Hexyl-, 2-Äthylhexyl-(meth-,chlor-)-acrylat, usw., während Beispiele von acrylartigen Monoestern der Formel (2) sind: das Mono-(meth-,chlor-)-acrylat von Äthylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, Glyzerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Sorbit, 1,4-Cyclohexandiol usw.. Solche polyhydroxylierten, acrylartigen Polymere besitzen ein Molekulargewicht von 800 bis 9000 und vorzugsweise von 2500 bis 7000 und eine Hydroxylzahl von 40 bis 250.

Die Polymeren mit Hydroxylgruppen, die zuvor beschrieben wurden, müssen ein $T_g = 30$ bis 105°C und vorzugsweise von 45 bis 95°C , sowie ein T_r von 80 bis 150°C und vorzugsweise von 90 bis 135°C besitzen.

Der Bestandteil (b), das erfindungsgemäße, maskierte Polyisocyanat, muß ebenfalls einen T_g -Wert und einen T_r -Wert besitzen, welche in den zuvor präzisierten Temperaturbereich fallen, d. h. $T_g = 30$ bis 105°C und vorzugsweise 45 bis 95°C , sowie $T_r = 80$ bis 150°C und vorzugsweise 90 bis 135°C .

Der Bestandteil (c): Wenn die erfindungsgemäßen, hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen zur Herstellung von transparenten Überzügen wie Lacken bestimmt sind, gibt man in die Pulvermass

kein Pigment ein. Wenn die gleichen Pulver jedoch zur Herstellung von gefärbten Überzügen diesen müssen, gibt man anorganische oder organische Pigmente hinzu, z. B. Titandioxid, Ruß, Ultramarinblau, Phthalocyaningrün, Cadmiumsulfidselenidrot, gelbes Eisenoxid, rotes Eisenoxid usw., wobei diese Pigmente in die Pulver in einer Menge von 1 bis 100 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Hydroxylgruppen tragenden Polymeren eingegeben werden.

Bestandteil (d): Wie bei den Pigmenten gibt man keine Füllstoffe zu, falls die Pulver zur Herstellung von transparenten Überzügen bestimmt sind. Zur Herstellung von nicht-transparenten Farben oder Überzügen kann man die häufig bei der Herstellung von Farben oder Überzügen verwendeten Füllstoffe zugeben, wobei Beispiele hierfür sind: Bariumsulfat, Bariumcarbonat, Calciumcarbonat, Dolomit, Talkum, Kaolin, Calciumsilikat, Aluminiumsilikat, Diatomeenerde, mikronisierter Glimmer, usw.. Je nach den Erfordernissen können die Füllstoffe zu den erfindungsgemäßen, hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen in einer Menge von 1 bis 200 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Hydroxylgruppen tragenden Polymeren zugesetzt werden.

Bestandteil (e): Um die Gelierungsgeschwindigkeit der erfindungsgemäßen, hitzehärtbaren Massen zu erhöhen, so daß eine Gelierungstemperatur von ungefähr 4 bis 10 Minuten erreicht wird, kann man Katalysatoren zusetzen. Als Katalysatoren verwendet man Organozinnverbindungen wie Dibutylzinndilaurat, Zinn(II)-octanoat, Tributylzinnacetat, Butylzinnbenzoate, Dibutylzinmaleat usw.. Die Menge an zugesetztem Katalysator beträgt 0 bis 5 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Hydroxylgruppen tragenden Polymeren.

Bestandteil (f): Die erfindungsgemäßen, hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen können unterschiedliche Zusatzstoffe enthalten, wie:

- Antiagglomerierungsmittel, z. B. handelsübliche Kieselcerden (Handelsprodukte mit der Warenbezeichnung Silanox und Syloid 244 (Grace Co.),
- Verlaufmittel wie Äthylhexyl- oder Butylpolyacrylat, Polyvinylbutyral, Celluloseacetobutyrate, Ketonharze (Warenbezeichnungen Modaflow, Mowital B2OH, Ketonharz A oder N, Acronal 4F usw.),
- optische Bleichmittel wie die Derivate von Dioxazincarbazol (Warenbezeichnung Hostaperm, usw.),
- Silikonderivate mit grenzflächenaktiven Eigenschaften, z. B. Silikonöle (Warenbezeichnung Rhodorsil 10352 und 10349), usw.,
- antistatische Mittel wie Salze von Tetraalkylammonium und Polyoxyäthylenphosphate,
- reaktionsfähige Weichmacher wie die gesättigten, durch OH-Gruppen am Ende abgeschlossenen Polyester, deren OH-Zahl zwischen 70 und 200 liegt, Epoxyharze, welche ungefähr 1 mäg (mäg = Milliäquivalent) Epoxygruppen pro Gramm und ein Molekulargewicht von ungefähr 2000 aufweisen.

Andere Zusatzstoffe als reaktionsfähige Weichmacher werden im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Hydroxylgruppen tragenden Polymeren angewandt. Demgegenüber können reaktionsfähige Weichmacher ohne Nachteil bis zu einer Menge von 80 Gew.-Teilen auf 100 Gew.-Teile des Hydroxylgruppen tragenden Polymeren eingesetzt werden.

Gemäß der Erfindung verwendet man zwei an sich bekannte Methoden zur Herstellung der hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen an.

Bei der ersten Methode, die gemäß der Erfindung bevorzugt ist, vermischt man das Hydroxylgruppen tragende Polymere, das maskierte Polyisocyanat, den Katalysator, die reaktionsfähigen

Weichmacher (falls sie verwendet werden), die Pigmente, die Füllstoffe und die anderen Zusatzstoffe trocken. Man läßt das so erhaltene Gemisch durch eine Extrusionsvorrichtung durchtreten, um hier eine Homogenisierung in geschmolzener Phase zwischen 80 und 120 °C zu erreichen. Das die Extrusionsvorrichtung verlassende Gemisch wird abgekühlt und zu einem Pulver mit einer Korngrößenverteilung zwischen 30 und 120 Mikron aufgebroschen.

Bei einer zweiten Methode löst man in einem geeigneten, inerten, organischen Lösungsmittel, z. B. in Methylenchlorid, die verschiedenen, löslichen Bestandteile, insbesondere das Hydroxylgruppen tragende Polymere, auf, man gibt zu der Lösung die unlöslichen Bestandteile, insbesondere die Pigmente und die Füllstoffe zu, und man bricht das Gemisch zur Überführung in eine homogene Suspension und verdampft das Lösungsmittel, vorzugsweise durch Zerstäubungstrocknung (Sprühtrocknung), um auf diese Weise ein Pulver zu erhalten, dessen Teilchen eine mittlere Abmessung zwischen 30 und 150 Mikron besitzen.

Die auf diese Weise erhaltenen, hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen sind in vollkommener Weise zur Herstellung eines Überzuges mittels einer elektrostatischen Zerstäubungspistole wie auch für ein Überziehen im Fließbett oder Wirbelbett geeignet.

Die Einbrenntemperatur der erfindungsgemäßen Pulver variiert von 150 bis 240 °C und vorzugsweise von 180 bis 220 °C. Die Einbrenndauer variiert in Abhängigkeit von der Einbrenntemperatur, der Art und den Abmessungen der Unterlage, der Färbung des Pigmentes usw.; im allgemeinen kann sie zwischen 2 und 45 Minuten und vorzugsweise zwischen 5 und 30 Minuten, variieren.

In den folgenden Beispielen wurde zur Herstellung der hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen der hydroxylierte Polyester

verwendet, der in folgender Weise erhalten wurde:

In ein 5-l-Glasreaktionsgefäß, das mit einem Rührer, einem Thermometer und Zuführungs- und Abführungsleitungen für einen Stickstoffstrom ausgerüstet war, wurden eingefüllt:

- 16,6 Äquivalente Neopentylglykol (896,4 g)
- 7,9 Äquivalente Propylenglykol (300,2 g)
- 3,15 Äquivalente 1,4-Cyclohexyl-dimethanol (226,8 g) und
- 20,6 Äquivalente Isophthalsäure (1709,8 g).

Anschließend wurde die Temperatur fortschreitend bis auf 200 °C erhöht, und bei dieser Temperatur wurde gehalten, bis das Harz durchsichtig bzw. klar wurde. Anschließend wurden bei 150 °C 2,97 Äquivalente Trimellitsäureanhydrid (190,08 g) eingeführt, und es wurde fortschreitend bis auf 205 °C erhitzt. Nachdem die Veresterungsgeschwindigkeit auf 0 abgefallen war, wurde das Produkt auf die gewünschten Eigenschaften durch Veresterung und Umesterung unter vermindertem Druck gebracht, bis eine Gardner-Viskositätszahl Z_2-Z_3 bei einer Konzentration von 60 Gew.-% in Methylcellosolve von 25 °C erhalten wurde.

Das auf diese Weise erhaltene Polyesterharz wies folgende Eigenschaften auf:

- Molekulargewicht (osmometrisch) = 2180
- T_g = 61 °C
- T_r = 99 °C
- Säurezahl = 2,7
- Hydroxylzahl = 43.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert. Um die vorteilhaften, durch das erste Merkmal der Erfindung (Reaktion von Isophorondiisocyanat mit ϵ -Caprolactam mit anschließender Reaktion des so erhaltenen, partiell maskierten Diisocyanates mit der Polyhydroxylverbindung) erzielten Eigenschaften zu zeigen, ohne daß hierbei die Einflüsse des zweiten

Merkmals (Verwendung eines Systems aus Diol/Triol anstelle eines Diols alleine oder eines Triols alleine) beitragen, wurde im Beispiel 1 als Polyhydroxylverbindung nur ein Diol (Diäthylenglykol) und in dem Beispiel 2 nur ein Triol (Trimethylolpropan) eingesetzt.

In den Beispielen 3 und 4 wird die Erfindung unter Verwendung mehrerer Systeme Diol/Triol gemäß der Erfindung näher erläutert.

Beispiel 1

1(a) Herstellung eines maskierten Polyisocyanates gemäß dem ersten Merkmal

In ein mit einem Rührer und einem heizbaren Tropftrichter versehenes Glasreaktionsgefäß wurden 222 g (1 Mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) und 0,05 g Zinn(II)-octanoat eingeführt. Mittels des Tropftrichters wurden kontinuierlich unter Stickstoffatmosphäre 113 g (1 Mol) geschmolzenes ϵ -Caprolactam (CL) eingeführt, wobei die Temperatur unterhalb von 70 °C gehalten wurde.

Nach Abschluß der Zugabe wurde das System für 30 Minuten auf 70 °C gehalten, und anschließend wurde der Gehalt an freiem Isocyanat bestimmt. Es wurden 339 g pro Äquivalent NCO gefunden, wobei der theoretische Wert 335 g betragen würde.

Anschließend wurde das Reaktionsprodukt in einen Werner-Mischer, der anfänglich auf 90 °C unter Stickstoff erhitzt war, eingegeben, es wurden fortschreitend 53 g Diäthylenglykol (DEG) hinzugegeben, und die Temperatur wurde allmählich bis auf 130 °C gebracht, um eine ausreichend niedrige Viskosität konstant beizubehalten, um ein inniges Vermischen sicherzustellen. Diese Reaktion dauerte 3 Stunden.

Das Endprodukt, welches abgekühlt und zerkleinert wurde, wies folgende Eigenschaften auf:

Aminäquivalent = mehr als 40 000 g

Tg = 59 °C

Tr = 90 °C (durch Penetrometer bestimmt)

Die Verteilung der Molekulargewichte, gemessen durch Gelpermeationschromatografie (GPC) auf einer B-Säule in Tetrahydrofuranmedium ergab zusätzlich zu dem Diadditionsprodukt IPDI - CL bei Fraktion 28,6 eine Maximumspitze bei Fraktion 26,6, welche dem Additionsprodukt DEG - 2 IPDI - 2 CL entspricht. Die höheren Urethane erstrecken sich bis zur Fraktion 22,2.

1(b) Herstellung eines nicht dem ersten Merkmal entsprechenden Polyisocyanates

In das gleiche Reaktionsgefäß wie in Beispiel 1(a) wurden 53 g Diäthylenglykol und 222 g Isophoron-diisocyanat eingefüllt. Die Temperatur wurde fortschreitend bis zum Starten der Reaktion erhöht. Die Temperatur stieg dann spontan bis auf 150 °C an. Nachdem die Temperatur für 30 Minuten auf 110 °C gehalten worden war, wurden 113 g ε-Caprolactam unter Halten der Temperatur auf 140 °C eingeführt, bis das Aminäquivalent 30 000 g überstieg. Das Produkt wurde abkühlen gelassen und gebrochen. Es wies folgende Eigenschaften auf:

Tg = 66 °C

Tr = 93 °C.

Das Gelpermeationschromatogramm (GPC) zeigte die Spitze des Produktes der Diaddition bei Fraktion 28,6 (16 %), die Spitze des Produktes der Addition DEG - 2 IPDI - 2 CL bei Fraktion 26,5 und eine Bande, deren Maximum bei Fraktion 25,5 lag und sich bis zur Fraktion 22,3 erstreckte.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß bei den Beispielen 1(a) und 1(b) exakt von den gleichen Mengen und den gleichen

Ausgangsmaterialien ausgegangen wurde, wobei der einzige Unterschied darin lag, daß in Beispiel 1(a) die Reihenfolge der Reaktion war: Diisocyanat + ϵ -Caprolactam + Diäthylenglykol, und in Beispiel 1(b) diese Reihenfolge war: Diisocyanat + Diäthylenglykol + ϵ -Caprolactam.

1(c) Herstellung von Pulvern mit jedem der Polyisocyanate 1(a) und 1(b)

(i) Es wurden 100 Teile des hydroxylierten Polyesters, dessen Herstellung zuvor angegeben wurde, mit 56 Teilen maskiertem Polyisocyanat von Beispiel 1(a), 1 Teil Verlaufmittel Modaflo (Warenbezeichnung von Monsanto Chemical Co.), 106 Teilen Titan-dioxid RHD-6 (Produkt von Kronos) und 1 Teil Zinn(II)-octanoat vermischt. Diese Vormischung wurde durch Extrusion in einer Buss-Ko-Kneter PR 46-Strangpresse bei 110 °C homogenisiert, es wurde zerkleinert und gesiebt, wobei die Körner kleiner als 125 Mikron gewonnen wurden.

Eine Probe des Isotherm bei 180 °C auf einem Brabender-Plastograf gekneteten Pulvers zeigte eine Gelspitze von 16 Minuten.

Der durch elektrostatische Auftragung dieses Pulvers erhaltene Überzug wies optimale mechanische Eigenschaften bereits nach einem Einbrennen von 15 Minuten bei 180 °C auf, nämlich:

Erichsen-Tiefziehversuch:	> 8,5 mm (bei einer Stärke von 70 μ m)
konischer Dorn:	besteht den Test bei 4 mm (bei einer Dicke von 60 μ m)
inverser Schlag:	> 80 kg/cm (bei einer Dicke von 55 μ m)

(ii) Mit denselben Ausgangsmaterialien und unter denselben Arbeitsbedingungen wie unter 1(c), (i) wurde ein hitzehärtbares Pulver hergestellt, wobei jedoch das maskierte Polyisocyanat

des Beispiels 1(a) durch dasjenige des Beispiels 1(b) ersetzt wurde. Die Gelierungsspitze wurde erst nach 25 Minuten erreicht, anstelle von 16 Minuten in Beispiel 1(a).

Der durch elektrostatischen Auftrag dieses Pulvers unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1(c), (i) erhaltene Überzug wies nach einem Einbrennen von 15 Minuten bei 180 °C folgende mechanische Eigenschaften auf:

Erichsen-Tiefziehversuch:	3,5 mm (bei einer Dicke von 70 µm)
konischer Dorn:	Rißbildung
inverser Schlag:	14 kg/cm

Diese Ergebnisse zeigen deutlich, daß nach 15 Minuten (wie beim Beispiel 1(c), (i)) der Überzug noch nicht seine optimalen, mechanischen Eigenschaften erreicht hat. Falls man den gleichen Überzug unter kräftigeren Bedingungen (10 Minuten bei 200 °C) vernetzt, erhält man die folgenden mechanischen Eigenschaften:

Erichsen-Tiefziehversuch:	7 (bei einer Dicke von 70 µm)
konischer Dorn:	besteht den Test von 4 mm (bei einer Dicke von 60 µm)
inverser Schlag:	28 kg/cm (bei einer Dicke von 55 µm)

Hieraus ergibt sich, daß das gemäß dem ersten Merkmal der Erfindung hergestellte, maskierte Polyisocyanat wesentlich besser ist als ein Produkt, das nicht gemäß diesem Merkmal hergestellt wurde, und zwar hinsichtlich der Vernetzungsgeschwindigkeit und der mechanischen Eigenschaften.

Jedoch weisen in beiden Fällen die aus diesen beiden maskierten Polyisocyanaten hergestellten, hitzehärtbaren Pulver eine Neigung zur Reagglomerierung auf, da die Reagglomerierungstemperatur 40 °C nicht übersteigt. Darüber hinaus besteht keine vollständige Beständigkeit gegenüber chemischen Waschmitteln

(Alkylsulfonaten, Alkylarylsulfonaten usw.) und gegenüber Lösungsmitteln (Toluol, Methyläthylketon usw.).

Beispiel 2

2(a) Herstellung eines maskierten Polyisocyanates gemäß dem ersten Merkmal

Die verwendete Apparatur, die Herstellungsbedingungen und die Ausgangsmaterialien sind die gleichen wie in Beispiel 1(a), nur daß man die 53 g Diäthylenglykol durch 45 g Trimethylolpropan ersetzte.

Das zerkleinerte Endprodukt weist folgende Eigenschaften auf:

Aminäquivalent = größer als 50 000 g

Tg = 92 °C

Tr = 134 °C

Die Verteilung der erhaltenen Molekulargewichte bei der Gel-permeationschromatografie auf einer B-Säule in Tetrahydrofuran-medium reicht von Fraktion 18,5 bis 27,5 mit Ausnahme der Spitze des Produktes der Diaddition von Caprolactam mit IPDI, welche in der Fraktion 28,6 liegt. Das Maximum der Verteilungskurve liegt ungefähr bei der Fraktion 23,5.

2(b) Herstellung eines hitzehärtbaren Pulvers

Es wurden 100 Teile des wie zuvor beschrieben hergestellten, hydroxylierten Polyesters mit 56 Teilen des in Beispiel 2(a) hergestellten, maskierten Polyisocyanates, 1 Teil Modaflow, 106 Teilen Titandioxid RHD-6 und 1 Teil Zinn(II)-octanoat vermischt. Diese Vormischung wurde durch Extrusion bei 135 °C in einem Buss-Ko-Kneter PR 46 homogenisiert, sie wurde zerkleinert und das durch ein Sieb von 125 Mikron Maschenweite durchtretende Pulver gewonnen.

Im Brabender-Plastografen (isothermes Kneten bei 180 °C) weist eine Probe dieses Pulvers eine Gelierungsspitze von 7 Minuten auf.

Der durch elektrostatische Auftragung dieses Pulvers erhaltene Überzug wies optimale mechanische Eigenschaften bereits nach einer Einbrennzeit von 15 Minuten bei 180 °C auf, nämlich:

Erichsen-Tiefziehversuch: > 9,5 mm (bei einer Dicke von 70 µm)

konischer Dorn: besteht den Test von 4 mm (bei einer Dicke von 60 µm)

inverser Schlag: > 80 kg/cm (bei einer Dicke von 55 µm)

Reagglomerierungstemperatur: > 50 °C.

Hieraus ergibt sich, daß das gemäß dem ersten Merkmal der Erfindung mit Trimethylolpropan als Polyhydroxylverbindung hergestellte, maskierte Polyisocyanat ein Pulver liefert, das hinsichtlich der Vernetzungsgeschwindigkeit, der mechanischen Eigenschaften und der Eigenschaften eines Nichtagglomerierens und der Beständigkeit gegenüber chemischen Mitteln zufriedenstellend ist.

Jedoch ist der Glanz bei 60 ° bei dem Überzug nur 75/80 %, und seine Oberfläche weist den Fehler des "Orangenschaleneffektes" auf. Darüber hinaus ist es schwierig, Pulver mit konstanter Qualität zu erhalten, wobei dies der Tatsache zuzuschreiben ist, daß die Erweichungstemperatur des maskierten Polyisocyanates zu hoch liegt (ungefähr 135 °C), wodurch eine äußerste Überwachung bei dem Arbeitsvorgang der Homogenisierung erforderlich ist, um diese Temperatur nicht zu überschreiten mit der Gefahr einer vorzeitigen Vernetzung.

Beispiel 3

3(a) Herstellung eines erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanates

In ein 50-l-Reaktionsgefäß aus rostfreiem Stahl wurden 15,530 kg Isophorondiisocyanat und dann in einem Zeitraum von zwei Stunden 7,910 kg ϵ -Caprolactam eingeführt, wobei immer vermieden wurde, daß die Temperatur 90 °C überstieg. Nachdem der Aminindex 332 g erreicht hatte, wurde fortschreitend ein Gemisch aus 1,904 kg Trimethylolpropan, 1,484 kg Diäthylenglykol und 3,4 g Zinn(II)-octanoat eingeführt. Die Temperatur wurde auf 130 °C eingeregelt, und nachdem der Aminindex größer als 15 000 g geworden war (nach ungefähr 5-stündiger Reaktion) wurde das Produkt unter Druck auf Walzen zur Herstellung von Schuppen entleert.

Das so erhaltene Produkt wies folgende Eigenschaften auf:

Aminäquivalent = größer als 15 000 g

T_g = 78 °C

Tr = 103 °C

Gehalt an IPDI/Caprolactam = 20,4 %

GPC-Spitzen (B-Säule/Tetrahydrofuran) mit Maxima bei Fraktion 26,5 und 24 mit "cut-off" bei Fraktion 20,4.

3(b) Herstellung eines hitzehärtbaren Pulvers

Es wurden genau die gleichen Arbeitsbedingungen wie in Beispiel 1(c) angewandt. Die Extrusionstemperatur betrug wie bei diesem Beispiel 110 °C.

Eine Probe des isotherm bei 180 °C auf dem Brabender-Plastografen gekneteten Pulvers zeigte eine Gelierungsspitze von 11 Minuten.

Es wurden folgende Eigenschaften an einem Überzug nach 15 Minuten bei 180 °C erhalten:

Erichsen-Tiefziehversuch: 9,3 mm (bei einer Dicke von 70 μ m)
konischer Dorn: besteht den Test von 4 mm (bei einer Dicke von 60 μ m)
inverser Schlag: > 80 kg/cm (bei einer Dicke von 55 μ m)
Reagglomerierungstemperatur: > 50 °C (das Pulver reagglomeriert nicht)
Glanz bei 60 °: 98 %, kein "Orangenschaleneffekt", die Oberfläche des Filmes ist vollkommen glatt
Haftung beim Gitterschnitt: 0

Hieraus ergibt sich, daß das erfindungsgemäße, maskierte Polyisocyanat alle Vorteile der nicht-erfindungsgemäßen, maskierten Polyisocyanate, wie sie in den Beispielen 1(a) und 2(a) genannt sind, aufweist und darüber hinaus nicht deren Mängel zeigt, wobei dies der zusätzlichen Anwendung des zweiten Merkmales der Erfindung zuzuschreiben ist, nämlich der Verwendung eines Systems aus Diol/Triol anstelle eines einzigen Diols oder eines einzigen Triols.

Beispiel 4

Es wurden hitzehärtbare Pulver mit den gleichen vorteilhaften Eigenschaften, wie sie in Beispiel 3(b) erhalten wurden, hergestellt, wenn man zur Herstellung des Adduktes in dem Beispiel 3(a) das Gemisch aus Trimethylolpropan-Diäthylenglykol durch eine äquivalente Menge eines Gemisches aus Trimethylolpropan-Äthylenglykol 60/40 oder durch ein Gemisch aus Trimethyloläthan-Diäthylenglykol 50/50 ersetzte, ausgedrückt in Äquivalentgewicht an Hydroxyl.

Diese beiden Addukte zeigten folgende charakteristischen Werte

Addukt mit Trimethylolpropan-Äthylenglykol 60/40

Aminäquivalent = 13 000 g

Tg = 82 °C

Tr = 129 °C

Addukt mit Trimethyloläthan-Diäthylenglykol 50/50

Aminäquivalent = 14 000 g

Tg = 76 °C

Tr = 101 °C

Patentansprüche

1. Maskierte Polyisocyanate, hergestellt aus Isophorondiisocyanat, ϵ -Caprolactam und einer Polyhydroxylverbindung, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Produkte der Kondensation von Isophorondiisocyanat, von welchem die reaktionsfähigste NCO-Gruppe mit ϵ -Caprolactam maskiert ist, mit einer Polyhydroxylverbindung sind, welche durch ein Gemisch aus Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt in Gewicht auf Äquivalentgewicht an Hydroxyl, gebildet wird.
2. Maskierte Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Diol Äthylenglykol, Diäthylenglykol, Propylenglykol oder Neopentylglykol ist.
3. Maskierte Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Triol Trimethyloläthan oder Trimethylolpropan ist.
4. Maskierte Polyisocyanate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 105 °C und insbesondere von 45 bis 95 °C und eine Erweichungstemperatur von 80 bis 150 °C und insbesondere von 90 bis 135 °C aufweisen.
5. Verfahren zur Herstellung von maskierten Polyisocyanaten nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten Stufe 1 Mol Isophorondiisocyanat mit etwa 1 Mol ϵ -Caprolactam zur Bildung eines Diisocyanates, dessen reaktionsfähigste NCO-Gruppe im wesentlichen durch das ϵ -Caprolactam maskiert ist, reagieren läßt, und daß man

in einer zweiten Stufe das so erhaltene, partiell maskierte Isophorondiisocyanat mit 1 Mol einer Polyhydroxylverbindung reagieren läßt, welche durch ein Gemisch aus Diol/Triol von 20/80 bis 60/40 und vorzugsweise von 30/70 bis 50/50, ausgedrückt in Äquivalentgewicht an Hydroxyl, gebildet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Stufe bei einer Temperatur von 60 bis 130 °C und insbesondere von 70 bis 90 °C unter Verwendung von 0,1 bis 1,4 Mol und insbesondere 0,9 bis 1,2 Mol Caprolactam pro Mol an Diisocyanat, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Urethanisierungskatalysators, durchgeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Stufe in dem Temperaturbereich von 90 bis 140 °C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines Urethanisierungskatalysators, bis zur Erzielung eines Aminäquivalentes von größer als 10 000 g bei der Titration der freien NCO-Gruppen des maskierten Polyisocyanates mit Di-n-butylamin durchgeführt wird.
8. Verwendung der maskierten Polyisocyanate nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von hitzehärtbaren, pulverförmigen Massen.
9. Hitzehärtbare, pulverförmige Massen mit einer Reagglomerierungstemperatur von wenigstens 50 °C und erhöhter Aushärtgeschwindigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthalten:
100 Gew.-Teile eines Hydroxylgruppen tragenden Polymeren,
15 bis 110 Gew.-Teile des maskierten Polyisocyanates nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
0 bis 120 Gew.-Teile eines Pigmentes oder farbgebenden Stoffes,
0 bis 200 Gew.-Teile an üblichen Füllstoffen,

0 bis 5 Gew.-Teile eines Vernetzungskatalysators,
0 bis 80 Gew.-Teile an konventionellen Zusatzstoffen für
hitzehärtbare, pulverförmige Massen.

10. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen tragende Polymere ein Polyester-Polyol mit einem Molekulargewicht zwischen 1000 und 3000 und vorzugsweise von 1800 bis 2500, einer Hydroxylzahl von 30 bis 140, einer Glasübergangstemperatur von 30 bis 105 °C und vorzugsweise von 45 bis 95 °C und einer Erweichungstemperatur von 80 bis 150 °C und vorzugsweise von 90 bis 135 °C ist.
11. Masse nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Hydroxylgruppen tragende Polymere ein acrylartiges Polymeres ist, welches Hydroxylgruppen aufweist und ein Molekulargewicht von 800 bis 9000 und insbesondere von 2500 bis 7000, eine Hydroxylzahl von 40 bis 250, eine Glasübergangstemperatur von 30 bis 105 °C und insbesondere von 45 bis 95 °C und eine Erweichungstemperatur von 80 bis 150 °C und insbesondere von 90 bis 135 °C aufweist.
12. Verwendung der Massen nach einem der Ansprüche 9 bis 11 zum Überziehen von metallischen Gegenständen mittels der Arbeitsweise der elektrostatischen Zerstäubung, gefolgt von einem Einbrennen der so erhaltenen Überzüge bei einer Temperatur von 150 bis 240 °C und insbesondere von 180 bis 220 °C während einer Dauer von 2 bis 45 Minuten und insbesondere von 5 bis 30 Minuten.